

整理番号	2020-J-101	報告者氏名	谷 洋介
------	------------	-------	------

研究課題名 高効率りん光を示す金属フリー有機液体の開発

<代表研究者> 機関名：大阪大学 職名：助教 氏名：谷洋介

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、室温・大気下で高効率りん光を示す、貴金属元素を含まない有機液体材料の開発に取り組んだ。報告者らはこれまで、独自に開発した分子骨格「チエニルジケトン」が結晶だけでなくアモルファス固体状態でも高効率な室温りん光を示すことを見出してきた。チエニルジケトンは骨格中央部に3つの連続した単結合が存在し、複数の安定配座をもつ柔軟な骨格である。さらに、それらの配座は大きく異なるりん光特性を有している。そこで、複数の安定配座が混在すること自体が液体化に寄与し、さらに高効率りん光を示す配座が分散され発光効率が向上することを期待して、種々の誘導体を設計・合成し、高効率りん光の実現を狙った。

主な成果として、高い速度論的安定性を有する過冷却液体りん光材料の開発に成功した。具体的には、チエニルジケトン骨格に含まれる2つの硫黄原子のうち片方を酸素原子に置換した、非対称ジケトンを合成した。このジケトンは合成後に液体として得られたが、数か月後に固化し、室温以上の融点(約60度)をもつことが分かった。驚くべきことにこの分子は、結晶は非発光であるにもかかわらず、過冷却液体状態でのみ室温りん光を示すことが分かった。これは、有機りん光には剛直な環境が必須であるという従来の常識を覆すものであり、液体に特異的なりん光材料の設計指針と可能性を世界に先駆けて示すことができた。本研究成果は英国王立化学会の国際誌 *Chemical Science* に掲載され、*Inside Front Cover* に選ばれた。

本研究では、上記の非対称ジケトンを含めて5種類のチエニルジケトン誘導体および類縁体で、液体状態で室温りん光を得ることに成功した。目標としたりん光効率の面では、これまで1例のみ報告されていた有機液体りん光材料の効率をはるかに上回る値が得られたものの、その値が10%を超える分子を得ることはできておらず、更なる検討が必要である。一方で、開発したいくつかの過冷却液体では固液相転移の関連する興味深い刺激応答機能もみられ、新たな研究の方向性が示される興味深い結果が得られた。

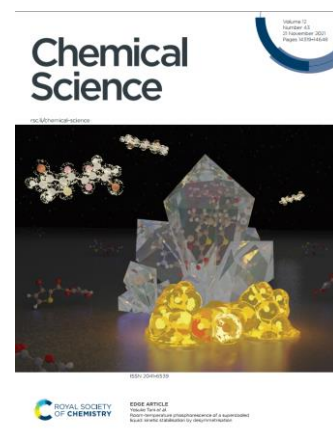
<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

原著論文

1. “Room-temperature phosphorescence of a supercooled liquid: kinetic stabilisation by desymmetrisation”

Mao Komura, Takuji Ogawa, Yosuke Tani*, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 14363–14368.

Selected as an Inside Front Cover.



招待講演

1. “柔軟な有機分子の室温りん光と配座変化に基づく機械刺激応答機能”

谷洋介、第 11 回 "光"機到来！ Q コロキウム、オンライン、2020 年 12 月 23 日

口頭発表

1. “機械刺激応答性 Turn-On りん光における分子間相互作用の影響”

○谷洋介、小村真央、寺崎守永、小川琢治、基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム、オンライン、2020 年 11 月 20 日

2. “熱および機械刺激応答型ターンオンりん光を示すチエニルジケトン結晶”

○谷洋介、小川琢治、日本化学会第 101 春季年会、オンライン、2021 年 3 月 22 日

3. “無溶媒液体状態におけるヘテロ芳香族ジケトンの室温りん光とりん光サーモクロミズム”

○小村真央、谷洋介、小川琢治、日本化学会第 101 春季年会、オンライン、2021 年 3 月 22 日

4. “Mechanoresponsive turn-on phosphorescence by a desymmetrization approach.”

○Mao Komura, Yosuke Tani, Takuji Ogawa, International Conference on Photochemistry - 30th Edition (ICP2021), online, July 20th, 2021.

5. “Mechanochromism of pure room-temperature phosphorescence from a metal-free organic diketone.”

○Yosuke Tani, Mao Komura, Morihisa Terasaki, Takuji Ogawa, International Conference on Photochemistry - 30th Edition (ICP2021), online, July 22nd, 2021.

6. “ヘテロ芳香族ジケトンの固相-液相転移を伴う光刺激応答性 turn-on 型室温りん光”

○小村真央、谷洋介、小川琢治、第 31 回基礎有機化学討論会、オンライン、2021 年 9 月 21 日

ポスター発表

1. “チエニルジケトン誘導体の固液相転移挙動とりん光発光特性における置換基の影響”

○大島祐也、谷洋介、小川琢治、第 42 回光化学若手の会、オンライン、2021 年 6 月 11 日

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

【研究の目的】

りん光は、有機 EL やセンシングに応用される基礎的かつ特異な光機能である。しかし、高いりん光効率を示す物質は白金やイリジウムなどレアメタル材料がほとんどであり、コストや毒性、資源の持続可能性の観点から、金属を含まない有機分子による高効率りん光の実現が強く望まれている（図 1）。近年、有機分子でも結晶状態では室温りん光を示すことがわかってきた。しかし、一般に結晶性材料は格子欠陥などに伴う物性の低下が懸念される。実際、ほとんどの結晶性りん光材料は機械刺激を加えると消光してしまい、曲げや引っ張りといった力が加わるフレキシブル材料への応用は困難である。柔軟性は無機材料にない有機材料特有の機能であり、この優位性を活かせるりん光材料の開発は重要だが、りん光効率と材料の柔軟性は従来トレードオフの関係にあるため、その解消が急務であった。

本研究では、室温・大気下で高効率なりん光を示す、貴金属元素を含まない有機液体材料の開発を目的とした。報告者らはこれまで、独自に開発した分子骨格「チエニルジケトン」が結晶だけでなくアモルファス固体状態でも高効率な室温りん光を示すことを見出してきた¹⁻³。チエニルジケトンは骨格中央部に 3 つの連続した単結合が存在し、複数の安定配座をもつ柔軟な骨格である。さらに、それらの配座は大きく異なるりん光特性を有する（図 2）。そこで、複数の安定配座が混在すること自体が液体化に寄与し、さらに高効率りん光を示す配座が分散され発光効率が向上することを期待して、種々の誘導体を設計・合成し、高効率りん光の実現を狙った。

【参考文献】

1. Room-Temperature Phosphorescence-to-Phosphorescence Mechanochromism of a Metal-Free Organic 1,2-Diketone
Tani, Y.*; Terasaki, M.; Komura, M.; Ogawa, T.* *J. Mater. Chem. C*, **7**, 11926–11931 (2019).
2. Mechanoresponsive Turn-On Phosphorescence by a Desymmetrization Approach
Tani, Y.*; Komura, M.; Ogawa, T.* *Chem. Commun.*, **56**, 6810–6813 (2020).
3. Modulating Room-Temperature Phosphorescence-To-Phosphorescence Mechanochromism by Halogen Exchange
Takewaki, Y.; Ogawa, T.; Tani, Y.* *Front. Chem.*, **9**, 812593 (2022).

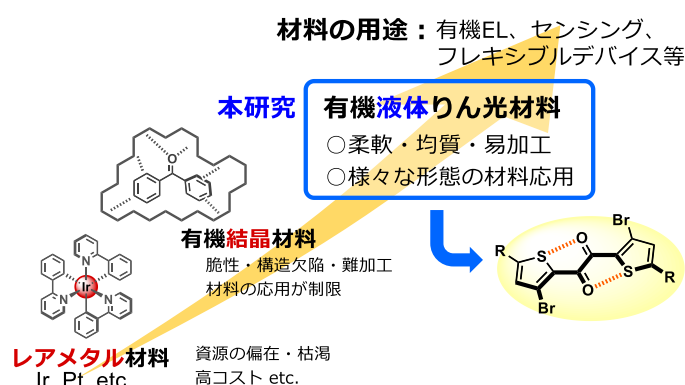


図 1：りん光材料の発展と本研究の位置づけ

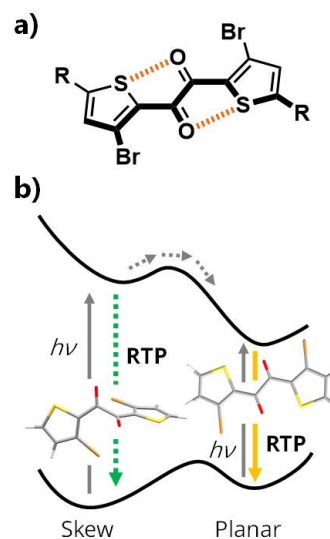


図 2：a) チエニルジケトンの平面配座の分子構造。橙色の点線はカルコゲン結合を表す。b) 代表的な配座と基底および励起状態におけるエネルギー曲面の模式図。

【研究の経過および結果と考察】

チエニルジケトン骨格に含まれる2つの硫黄原子のうち片方を酸素原子に置換した(すなわちチオフェン環をフラン環に置換した)、非対称ジケトンを合成した(図 3a)。このジケトンは合成後に液体として得られたが、数か月後に固化し、室温以上の融点(約 60 °C)をもつことが分かった。示差走査熱量測定(DSC)によって、液体状態の試料を低温に冷やしたのち 0.3 °C/min という非常に遅い速度で昇温したところ、-16 °C でガラス転移を起こすことがわかった。このことから、新たに合成した非対称ジケトンは、室温では過冷却液体と固体の2つの相をとることが明らかになった。

驚くべきことにこの分子は、結晶は非発光であるにもかかわらず、過冷却液体状態でのみ室温りん光を示すことが分かった(図 3b)。これは、有機りん光には剛直な環境が必須であるという従来の常識を覆すものであり、液体に特異的なりん光材料の設計指針と可能性を世界に先駆けて示すことができた。本研究成果は英国王立化学会の国際誌 *Chemical Science* に掲載され、*Inside Front Cover* に選ばれた(ページ No.2、原著論文 1)。本成果の要点は次の3点である。

①非対称ジケトンの過冷却液体状態は、高い速度論的安定性を有していた。針で刺激する、こするなどの機械刺激を与えても結晶化することはない(図 3b)。長期間にわたって X 線回折測定を行ったところ、3 か月経過時にごく一部の結晶化が目視で認められたものの、結晶領域の伝播は極めて遅く、追加で種結晶を液体に接触させてもなお結晶化の進行は遅かった。一般に液体材料を設計・開発する際は、長鎖かつ分岐点を有する柔軟なアルキル基を導入する例が多い。しかし、本ジケトンが有するトリイソプロピルシリル基は、従来液体化を目的に導入されるアルキル基に比べ短い。置換基としては配座の自由度も低く、むしろ剛直である。また、同じ置換基を有する対称なチエニルジケトンは融点が 162 °C であり、非対称ジケトンの約 60 °C に比べはるかに高く、室温で過冷却液体状態を維持することは難しい。量子化学計算によると、本分子はその骨格の非対称性に由来し、4 つのエナンチオマー対からなる計 8 種類の安定配座を有することが明らかになった(図 4)。種々の対照実験の結果、分子構造の対称性および安定配座の数と、過冷却液体の速度論的安定性に相関があることが示唆され、液体材料の設計指針に関して興味深い知見が得られた。

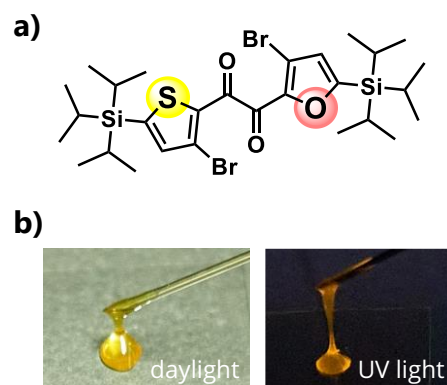


図3 : a) 非対称ジケトンの分子構造。 b) 過冷却液体状態の室内光および紫外光下での写真。

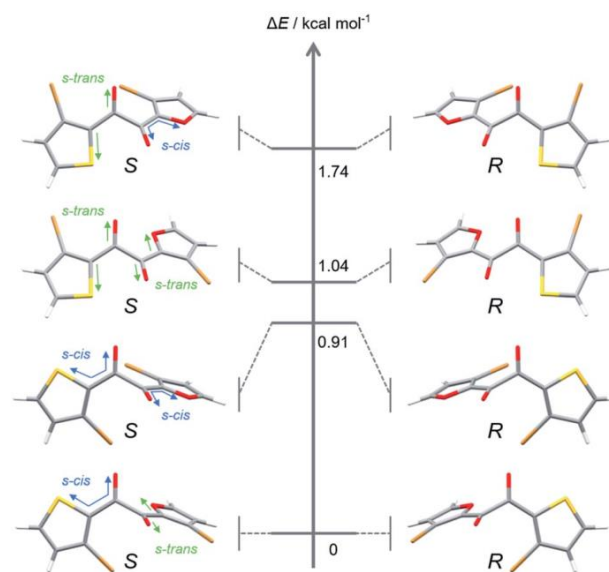


図4 : 量子化学計算によって得られた非対称ジケトンの8つの安定配座。計算は全て(S)-体に対して行った。

②りん光効率を決定づける物理量のひとつであるりん光速度定数が、希薄溶液中にくらべ、過冷却液体状態で約 50 倍大きいことが分かった。発光スペクトルの波長および波形から、いずれの環境でも平面配座から発光していることが強く示唆された (図 5) ため、りん光速度定数の違いは分子配座以外の要因によるものとわかった。

これは、長鎖アルキル鎖の導入ではなく多配座性を利用した液体化戦略の結果として、分子間距離が近づき、外部重原子効果が効果的にはたらいたためと考えられる。研究協力者のもとで動的粘弾性測定を行ったところ、そのゼロずり粘度は $45 \pm 2 \text{ Pa s}$ と一般的な分子性液体に比べ 1~2 桁程度大きいことが分かり、高密度であることが示唆された。これは、高密度液体がりん光機能に有利に機能しうることを示す結果として非常に興味深い。実際、本ジケトンが示したりん光量子収率は室温大気下において 1% で、過去に唯一報告されている有機液体りん光材料に比べ一桁以上高効率である。先行研究では長鎖分岐アルキル基の導入により発光色素骨格の液体化 (低融点化) が実現されており、この戦略の違いが寄与しているものと考えられる。

③非対称ジケトンのメタノール溶液を冷却することで、良質な単結晶を得ることに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果、この非対称ジケトンは結晶中でねじれた配座をとっていることが分かった (図 6)。ジケトン誘導体は配座によって大きくりん光機能に変化するが、このねじれた配座は比較的にりん光効率が低いことが関連研究から分かっている。さらに、Hirshfeld 表面解析の結果、結晶中の分子間相互作用は対応する対称ジケトンなど他の誘導体に比べ弱いことが分かり、分子の熱失活が抑制できていないことが示唆された。

金属を含まない有機分子のりん光を実現するには、従来、分子の熱失活を極限まで抑制することが重要とされてきた。しかし本ジケトンは、結晶状態では発光しないにもかかわらず、凝縮系で最も柔軟な相である液体状態において室温りん光を示す。このような液体に特異的な室温りん光は、世界で初めての例である。ここでは、配座によって大きく発光特性が異なるジケトンの特徴が重要な役割を果たしており、液体状態において配座変化が許容されてりん光効率に優れた配座が生じた結果、りん光が得られたと考えられる。これはすなわち、柔軟な環境でこそ室温りん光が実現するという、従来の常識を覆す結果と言え、更なる研究の発展が期待できる。

【謝辞】

本研究は、公益財団法人泉科学技術振興財団の研究助成によって遂行されました。動的粘弾性測定では、大阪大学の井上正志教授、浦川理准教授、横小路ありささんにお世話になりました。本研究を共に遂行してくれた小村真央さん、大島祐也くん、および関係各位に心より感謝します。

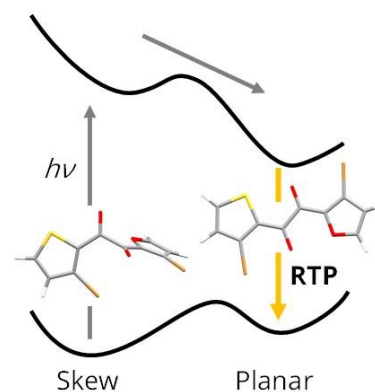


図5：想定される過冷却液体および溶液中での配座変化。構造は量子化学計算によって得た。

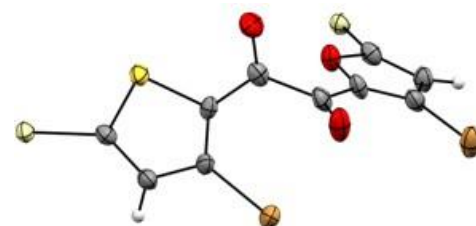


図6：非対称ジケトンの結晶構造。簡単のため、イソプロピル基は省略した。